

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-086904  
(43)Date of publication of application : 26.03.2002

(51)Int.CI. B41M 5/00  
B41J 2/01

(21)Application number : 2000-383429 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 18.12.2000 (72)Inventor : SUZUKI YUKIHIRO  
KANEKO SATOSHI  
TOKUNAGA YUKIO  
ONISHI HIROYUKI  
HANMURA MASAHIRO  
KANEDA HIDEMASA

(30)Priority

Priority number : 2000089122 Priority date : 28.03.2000 Priority country : JP  
2000212562 13.07.2000 JP

## (54) INK-JET RECORDING MATERIAL AND INK-JET RECORDING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink-jet recording material having a high photo-like gloss, a high ink absorption property, and an improved preservative property and an ink-jet recording method using the recording material.

SOLUTION: In the ink-jet recording material in which an ink receiving layer containing fine inorganic particles is formed on a support, the ink receiving layer contains a thioether compound having an alkyl group substituted by a hydrophilic group or a group having a basic nitrogen atom.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-86904

(P2002-86904A)

(43)公開日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51)Int.Cl.  
B 41 M 5/00

識別記号

B 41 J 2/01

F I  
B 41 M 5/00

B 41 J 3/04

テマコード(参考)  
B 2 C 0 5 6  
E 2 H 0 8 6

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数12 O/L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2000-383429(P2000-383429)  
(22)出願日 平成12年12月18日 (2000.12.18)  
(31)優先権主張番号 特願2000-89122(P2000-89122)  
(32)優先日 平成12年3月28日 (2000.3.28)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)  
(31)優先権主張番号 特願2000-212562(P2000-212562)  
(32)優先日 平成12年7月13日 (2000.7.13)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005980  
三菱製紙株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号  
(71)出願人 000002369  
セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
(72)発明者 鈴木 幸浩  
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内  
(74)代理人 100078662  
弁理士 津国 肇 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録材料およびインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 フォトライクの高光沢と高いインク吸収性、及び保存性が改良されたインクジェット記録用材料およびそれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に無機微粒子を含有するインク受容層を設けたインクジェット記録用材料において、該インク受容層に親水性基もしくは塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基を有するチオエーテル化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にインク受容層を設けたインクジェット記録用材料において、該インク受容層に親水性基もしくは塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基を有するチオエーテル化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項2】 前記インク受容層が無機微粒子を含有する請求項1記載のインクジェット記録材料。

【請求項3】 前記無機微粒子が一次粒子の平均粒径3～30nmの気相法シリカである請求項2記載のインクジェット記録材料。

【請求項4】 無機微粒子に対して10～40重量%の親水性バインダーを含有する請求項2または3記載のインクジェット記録材料。

【請求項5】 インク受容層が架橋剤により架橋されている請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録材料。

【請求項6】 前記インク受容層が更にカチオン性化合物を含有する請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット記録材料。

【請求項7】 支持体が耐水性支持体である請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット記録材料。

【請求項8】 少なくとも水溶性染料、有機溶媒および水からなるインク組成物の液滴を、支持体上に親水性基もしくは塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基を有するチオエーテル化合物を含有するインク受容層を設けたインクジェット記録材料に吐出して印字を行う工程を含んでなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項9】 インクジェット記録材料が請求項2～7のいずれかに記載の材料である請求項8記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】 水溶性染料が直接染料である請求項8または9記載のインクジェット記録方法。

【請求項11】 濃淡インクを用いて記録を行う請求項10記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】 少なくとも、イエローインク、濃淡マゼンタインク、濃淡シアンインクを用いてカラー画像を形成する請求項11記載のインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録に関し、詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、かつ印字後の保存性が改良されたインクジェット記録材料、ならびにインクジェット記録方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置

で高解像度、高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有している。インクジェット記録方式を用いてカラー画像を形成する場合、少なくともイエローインク、マゼンタインク、シアンインクの3原色を用いたものが主流であるが、マゼンタインクとシアンインクにそれぞれ濃度の異なる濃淡インクを用いることで、より高精細な画像を得る方法もある。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分及び目詰まり防止等の目的でグリセリン等の潤滑剤を含有したものが一般的である。

【0003】インクジェット記録用インクは、得られた画像が水に触れると、色材が再び溶解又は分散してしまう恐れがあるため、耐水性が必要であり、例えば特開昭62-119280号、特開平2-296878号、同平2-255876号、同平3-188174号、同平7-305011号等に記載のようなカチオン型ポリマーを添加する方法が知られている。またインクジェット記録用インクは、インク中の色材の保存性に優れていることは勿論、得られた画像の耐光性や耐ガス性等の保存性に優れることも重要である。特にカラー画像を印刷した場合には、複数の色のうちで一色でも保存性に劣るものがあれば色相が変わりカラー画像の品質が極端に劣化するという問題がある。さらに、濃淡インクを用いて高精細な画像を印刷した場合には、特に濃淡インクを使用した画像領域で劣化が著しいという問題もある。従って写真仕様の印刷物や、屋外等の直射日光に暴露される印刷物に関しては、優れた保存性が要求される。

【0004】一方、インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0005】例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0006】また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平0-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等に開示には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。この気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm～数十nmの超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光

沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカを主体とするインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【0007】従来から一般的に用いられてきた紙支持体は、それ自体がインク吸収層としての役割を有していたが、前述したポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、インク受容層の空隙率を高める必要がある。従って、気相法シリカの塗布量を多くし、更に、気相法シリカに対するバインダーの比率を低減する必要があった。

【0008】しかしながら気相法シリカのような無機超微粒子を用いた多孔質記録材料は、印字後の保管中に印字画像が変色しやすいという問題を有している。即ち、光による変色や大気中の微量ガスによる変色が生じやすく、特に大気中の微量ガスによる変色はより重要な問題であった。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、印字部の保存性に優れたインクジェット記録材料、およびインクジェット記録方法を提供することであり、特にフォトライクの高光沢と高いインク吸収性の多孔質インク受容層を有するインクジェット記録用材料、及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、親水性基もしくは塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基を有するチオエーテル化合物を用いたインクジェット記録材料により達成された。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい態様によれば、支持体上に無機微粒子を含有するインク受容層を設けたインクジェット記録用材料の該インク受容層中に親水性基もしくは塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基を有するチオエーテル化合物の少なくとも1つを含有したインクジェット記録材料が提供される。

【0012】本発明に用いられる親水性基もしくは塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基を有するチオエーテル化合物は、好ましくは下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

#### 【0013】

##### 【化1】



【0014】一般式（1）において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基またはそれらを含

む基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同一でも異なっていてもよく、結合して環を形成してもよい。ただしR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の少なくとも一方は、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、（ポリ）エチレンオキシ基等の親水性基あるいはアミノ基、アミド基、アンモニウム基、含窒素ヘテロ環基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基等の塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基またはそれを含む基（たとえばこの置換アルキル基はさらにカルバモイル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基等の2価の連結基を介してチオエーテルの硫黄原子に結合していてもよい）である。R<sub>3</sub>は置換されていてもよく、場合によっては酸素原子を有するアルキレン基を表す。mは0～10の整数を表し、mが1以上の場合R<sub>3</sub>に結合する少なくとも1つの硫黄原子はスルホニル基であってよい。

【0015】一般式（1）特に好ましい化合物は、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の少なくとも一方がヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アンモニウム基で置換されたアルキル基を有する化合物である。またアミノ基置換アルキル基のアミノ基としては、アミノ基、モノアルキル（好ましくは炭素数1～5のアルキル基）置換アミノ基、ジアルキル（好ましくは炭素数1～5のアルキル基）置換アミノ基を含み、更に含窒素ヘテロ環基であることができる。以下に一般式（1）の化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0016】

##### 【化2】

- (1) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH
- (2) CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub><sup>NH<sub>2</sub></sup>CHCOOH
- (3) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>CH<sub>3</sub></sup>CH<sub>3</sub>
- (4) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH
- (5) CH<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH
- (6) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH
- (7) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH
- (8) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH
- (9) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OH
- (10) HOOCCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>COOH
- (11) S<sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-</sup><sub>S</sub><sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-</sup>
- (12) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH
- (13) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH
- (14) HOOCCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>COOH
- (15) HOOCCH<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>COOH
- (16) HOOCCH<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>COOH

#### 【0017】

##### 【化3】

- (17) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH  
 (18) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH  
 (19) HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH  
 (20) HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH  
 (21) (HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O  
 (22) H<sub>2</sub>NCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>  
 (23) HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH  
 (24) (HOCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 (25) HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH  
 (26) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH  
 (27) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH  
 (28) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OH

【0018】

【化4】

- (29)   
 (30)   
 (31)   
 (32)   
 (33)   
 (34) H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>  
 (35) 2HCl

- 【0019】  
 【化5】  
 (36)   
 (37)   
 (38)   
 (39)   
 (40)   
 (41)   
 (42)   
 (43)   
 (44)   
 (45)   
 (46)   
 (47)   
 (48)   
 (49)   
 (50)   
 (51)   
 (52)   
 (53)   
 (54)   
 (55)   
 (56)   
 (57)   
 (58)   
 (59)   
 (60)   
 (61)   
 (62)   
 (63)   
 (64)   
 (65)   
 (66)   
 (67)   
 (68)   
 (69)   
 (70)   
 (71)   
 (72)   
 (73)   
 (74)   
 (75)   
 (76)   
 (77)   
 (78)   
 (79)   
 (80)   
 (81)   
 (82)   
 (83)   
 (84)   
 (85)   
 (86)   
 (87)   
 (88)   
 (89)   
 (90)   
 (91)   
 (92)   
 (93)   
 (94)   
 (95)   
 (96)   
 (97)   
 (98)   
 (99)   
 (100)   
 (101)   
 (102)   
 (103)   
 (104)   
 (105)   
 (106)   
 (107)   
 (108)   
 (109)   
 (110)   
 (111)   
 (112)   
 (113)   
 (114)   
 (115)   
 (116)   
 (117)   
 (118)   
 (119)   
 (120)   
 (121)   
 (122)   
 (123)   
 (124)   
 (125)   
 (126)   
 (127)   
 (128)   
 (129)   
 (130)   
 (131)   
 (132)   
 (133)   
 (134) <img alt="Chemical structure of bis[2-(dimethylaminomethyl)ethyl] bis[2-(dimethylaminomethyl)ethyl] bis[2-(dimethylaminomethyl)ethyl] sulfide dihydrochloride:九十九 bis(dimethylaminomethyl)ethyl groups attached to a central carbon atom, which is further bonded

【0021】本発明の好ましいインクジェット記録材料は、無機微粒子によって皮膜中に形成された空隙にインクを吸収せるものであり、高いインク吸収性を発現させるためには空隙容量を高める必要がある。このため、支持体上には比較的多量の無機微粒子を塗布する必要があり、また、親水性バインダー量は空隙率を高めるために減量することが好ましい。

【0022】本発明に用いられる無機微粒子としては、シリカ、アルミナ等公知の各種微粒子が挙げられるが、特にシリカが好ましい。インク受容層に、無機微粒子は8g/m<sup>2</sup>以上含有するのが好ましく、10～30g/m<sup>2</sup>の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。親水性バインダー量は、無機微粒子に対して10～40重量%が好ましい。このように親水性バインダーの比率を小さくすることによって、インク吸収性は向上するが、印字後の保存性、特に耐ガス性が低下しやすく、本発明は、これらの性能を同時に満足させることを特徴とする。

【0023】本発明において、無機微粒子はインク受容層中に主たる割合、すなわちインク受容層の全固形分に対して無機微粒子を50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有することが好ましい。

【0024】合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから10ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミニ酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0025】気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本エロジル株式会社からエロジル、トクヤマ株式会社からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0026】本発明に特に好ましく用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、30nm以下が好ましく、より高い光沢を得るために、15nm以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が3～15nm(特に3～10nm)でかつBET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上(好ましくは250～500m<sup>2</sup>/g)のものを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着

法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0027】本発明において、無機微粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0028】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度200～5000のものが好ましい。

【0029】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0030】本発明は、上記親水性バインダーと共に架橋剤(硬膜剤)を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルベンタジオニンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロロ酸の如きハロゲンカルボキシアアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種また

は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にはう酸またはほう酸塩が好ましい。

【0031】本発明は、無機微粒子とくに気相法シリカと組み合わせて、親水性基もしくは塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基を有するチオエーテル化合物を用いたインクジェット記録材料の印字後の保存性を著しく改良するものである。

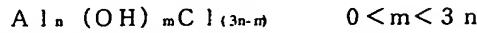
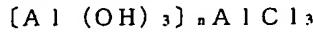
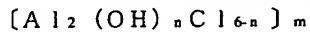
【0032】上記チオエーテル化合物のインク受容層における含有量は、0.1～50ミリモル/㎤が好ましくは0.2～20ミリモル/㎤がより好ましい。

【0033】本発明のインク受容層は、カチオン性化合物を含有するのが好ましい。上記化合物とカチオン性化合物を組み合わせて用いることによって、更に保存性が改良される。

【0034】カチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

【0035】これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。

【0036】本発明に用いられる水溶性金属化合物として、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タンクス滕、モリブデンから選ばれる金属の



【0040】これらのものは多木化学（株）よりポリ塩化アルミニウム（PAC）の名で水処理剤として、浅田化学（株）よりポリ水酸化アルミニウム（Paho）の名で、また、（株）理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。

水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアニ酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタンクス滕酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタンクス滕、12タングストリん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

【0037】本発明において、特に水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表4A族元素を含む水溶性化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミヨウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【0038】前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の式1、2又は3で示され、例えば  
[Al<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub>]<sup>3+</sup>、[Al<sub>18</sub>(OH)<sub>20</sub>]<sup>4+</sup>、[Al<sub>13</sub>(OH)<sub>34</sub>]<sup>5+</sup>、[Al<sub>21</sub>(OH)<sub>60</sub>]<sup>3+</sup>、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

## 【0039】

式1

式2

式3

【0041】本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物は水溶性で有れば特に制限はないがチタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、硫酸チタンが、ジルコニウムを含む水溶性化合物としては酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウ

ム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が知られている。これらの化合物はpHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1重量%以上溶解することを目安とする。

【0042】本発明において、上記水溶性の金属化合物のインク受容層中の含有量は、無機微粒子に対して0.1～10重量%が好ましく、更に好ましくは1～5重量%である。

【0043】上記したカチオン性化合物は2種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用するのが好ましい。

【0044】本発明において、無機微粒子を含有するインク受容層の膜面pHが2～6であることが好ましく、特に3～5が好ましい。上記した一般式(化2)の化合物とこの膜面pHを組み合わせることによって更に保存性が向上する。インク受容層の膜面pHは、J.T.A.P.P.I紙パルプ試験方法N0.49に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30秒後に測定した表面pHである。

【0045】インク受容層のpHは、塗布液の段階で調整するのが好ましが、塗布液のpHと塗布乾燥された状態での膜面pHとは必ずしも一致しないため、塗布液と膜面pHとの関係を予め実験等によって求めておくことが所定の膜面pHにするために必要である。インク受容層塗布液のpHは、酸またはアルカリを適当に組み合わせて行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【0046】本発明のインク受容層は、更に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒(例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクロジルホスフェート、シリコンオイル等)や重合体粒子(例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子)を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0047】本発明において、インク受容層に界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受容層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組

み合わせて使用する場合は、アニオン系のものとカチオン系のものを組み合わせて用いることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001～5gが好ましく、より好ましくは0.01～3gである。

【0048】本発明において、インク受容層には更に、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0049】本発明に用いられる支持体としては耐水性支持体が好ましい。耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙の両面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約50～300μm程度が好ましい。

【0050】本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えれば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0051】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0052】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0053】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数(メルトイソデックス)のものを単独あるいはそれらを混合して使用できる。

【0054】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキシン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イ

ルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【0055】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーテー、ブレードコーテーなど一般に用いられるコーテーにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂が被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50μmの厚味に表面または表裏両面にコーティングされる。

【0056】本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0057】本発明において、インク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドリップ方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【0058】本発明において、インクジェット記録材料には、気相法シリカを含有する層に加え、さらにインク吸収層、インク定着層、中間層、保護層等を設けてよい。例えば、下層に水溶性ポリマー層を塗設したり、上層に膨潤層を塗設しても良い。

【0059】本発明のインクジェット記録方法に好適に用いられるインク組成物について以下に説明する。

【0060】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインク組成物の染料としては、多く一般に知られるところの直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、油性染料などが挙げられ何れも使用できるが、中でも水溶性染料は記録液の性能上好ましく使用される。

【0061】特に好ましいものとしては、C. I. ダイレクトレッド-2、-4、-9、-23、-26、-31、-39、-62、-63、-72、-75、-76、-79、-80、-81、-83、-84、-89、-92、-95、-111、-173、-184、-207、-211、-212、-214、-218、-221、-223、-224、-225、-226、-227、-232、-233、-240、-241、-242、-243、及び-247、C. I. ダイレク

トバイオレット-7、-9、-47、-48、-51、-66、-90、-93、-94、-95、-98、-100、及び-101、C. I. ダイジクトイエロー-8、-9、-11、-12、-27、-28、-29、-33、-35、-39、-41、-44、-50、-53、-58、-59、-68、-86、-87、-93、-95、-96、-98、-100、-106、-108、-109、-110、-130、-132、-142、-144、-161、及び-163、C. I. ダイレクトブルー-1、-10、-15、-22、-25、-55、-67、-68、-71、-76、-77、-80、-84、-86、-87、-90、-98、-106、-108、-109、151、-156、-158、-159、-160、-168、-189、-192、-193、-194、-199、-200、-201、-202、-203、-207、-211、-213、-214、-218-225、-229、-236、-237、-244、-248、-249、-251、-252、-264、-270、-280、-288、-289、及び-291。

【0062】C. I. ダイレクトブラック-9、-17、-19、-22、-32、-51、-56、-62、-69、-77、-80、-91、-94、-97、-106、-154、-166、-168、-173、及び-199、C. I. アシッドレッド-35、-42、-52、-57、-62、-80、-82、-111、-114、-118、-119、-127、-128、-131、-143、-151、-154、-158、-249、-254、-261、-263、-266、-289、-299、-301、-305、-336、-337、-361、-396、及び-397、

C. I. アシッドバイオレット-5、-34、-43、-47、-48、-90、-103、及び-126、C. I. アシッドイエロー-17、-19、-23、-25、-39、-40、-42、-44、-49、-50、-61、-64、-76、-79、-110、-127、-135、-143、-151、-159、-169、-174、-190、-195、-196、-197、-199、-218、-219、-222、及び-227。

【0063】C. I. アシッドブルー-9、-25、-

40、-41、-62、-72、-76、-78、-80、-82、-92、-106、-112、-113、-120、127：1、-129、-138、-143、-175、-181、-205、-207、-220、-221、-230、-232、-247、-258、-260、-264、-271、-277、-278、-279、-280、-288、-290、及び-326、C. I. アシッドブラック-7、-24、-29、-48、-52：1、及び-172-1、C. I. リアクティブレッド-3、-13、-17、-19、-21、-22、-23、-24、-29、-35、-37、-40、-41、-43、-45、-49、及び-55、C. I. リアクティブバイオレット-1、-3、-4、-5、-6、-7、-8、-9、-16、-17、-22、-23、-24、-26、-27、-33、及び-34、C. I. リアクティブイエロー-2、-3、-13、-14、-15、-17、-18、-23、-24、-25、-26、-27、-29、-35、-37、-41、及び-42、C. I. リアクティブブルー-2、-3、-5、-8、-10、-13、-14、-15、-17、-18、-19、-21、-23、-26、-27、-28、-29、及び-38。

【0064】C. I. リアクティブブラック-4、-5、-8、-14、-21、-23、-26、-31、-32、及び-34、C. I. ベーシックレッド-12、-13、-14、-15、-18、-22、-23、-24、-25、-27、-29、-35、-36、-38、-39、-45、及び-46、C. I. ベーシックバイオレット-1、-2、-3、-7、-10、-15、-16、-20、-21、-25、-27、-28、-35、-37、-39、-40、及び-48、C. I. ベーシックイエロー-1、-2、-4、-11、-13、-14、-15、-19、-21、-23、-24、-29、-32、-36、-39、及び-40、C. I. ベーシックブルー-1、-3、-5、-7、-9、-22、-26、-41、-45、-46、-47、-54、-57、-60、-62、-65、-66、-69、及び-71、C. I. ベーシックブラック8等が挙げられる。銅フタロシアニン染料としては、C. I. ダイレクトブルー-86、-87、-199等が挙げられる。

【0065】これらの染料のうち、耐ガス性に比較的劣っている染料は、直接染料であり、特に銅フタロシアニン染料、例えばC. I. ダイレクトブルー-199等である。従って本発明のインクジェット記録方法を実施するに際しては、耐水性支持体上に本発明にかかるチオエーテル化合物と無機微粒子を含有する多孔質のインク受容層を設けたインクジェット記録材料に、染料として直接染料を含む少なくとも1つのインク組成物を用いて記録する場合に、本発明の耐ガス効果が顕著に発揮される。

【0066】これら染料の添加量は、染料の種類、溶媒成分の種類、インクに対し要求されている特性等に依存して決定されるが、一般にはインク全重量に対し0.2から1.5重量%、好ましくは0.5～1.0重量%の範囲が好ましい。濃淡インクを使用する場合、染料の添加量は、濃インクはインク全重量の1.0～1.0重量%、淡インクはインク全重量の0.5～3.0重量%の範囲が好ましい。本発明のインクジェット記録方法において、濃淡インクを用いて記録画像を形成した場合、その機構は定かではないが、淡インクを使用した画像領域でガス退色がされやすい傾向にある。従って、本発明のインクジェット記録方法を実施するに際しては、耐水性支持体上に本発明にかかるチオエーテル化合物と無機微粒子を含有する多孔質のインク受容層を設けたインクジェット記録材料に、濃淡インクを使用して記録画像を形成する場合、本発明の耐ガス効果が顕著に発揮される。本発明の態様によるインク組成物は、上記の染料群と、水と、有機溶媒とから基本的になる。

【0067】本発明の好ましい態様によれば、有機溶媒として含窒素環状化合物および多価アルコールとが、上記の染料群と組み合わせて用いられるのが好ましい。含窒素環状化合物の添加によって、染料の溶解を安定化させ、さらにノズルの目詰まりを防止し印字を安定に行うことができる。さらに染料の発色を補助し、また印字の耐水性を向上させるとの利点が得られる。その添加量は1～30重量%程度が好ましく、より好ましくは3～20重量%である。含窒素環状化合物の具体例としては、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、およびこれらの混合物などがあげられる。また、多価アルコールの添加によって、ノズルの目詰まりがより有効に防止されるとの利点が得られる。その添加量は1～30重量%程度が好ましく、より好ましくは3～20重量%である。多価アルコールの具体例としては、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,3-プロパンジオール、1,5-ベンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0068】本発明のインクジェット記録方法において、インク中に有機溶媒を含有した場合、その機構は定かではないが、混色（ブラック、グリーン、ブルー）部分でのガス退色が促進され易い傾向にある。従って本発明のインクジェット記録方法を実施するに際しては、耐水性支持体上に本発明にかかるチオエーテル化合物と無機微粒子を含有する多孔質のインク受容層を設けたインクジェット記録材料に、直接染料と有機溶媒を含む少なくとも1つのインク組成物を用いて記録する場合に、本発明の耐ガス効果が顕著に発揮される。

【0069】本発明の好ましい態様によれば、本発明の

態様のインク組成物は、ノニオン性アセチレングリコール系界面活性剤を含んでなる。この添加によって、インクの速やかな定着（浸透性）と、1ドットの真円度を保つことができるという利点が得られる。本発明において用いられる具体的なノニオン性アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、サーフィノール465、サーフィノール104、オルフィンSTG（以上、日信化学社製商品名）等が挙げられ、特にオルフィンSTGが効果的である。その添加量は0.05～3重量%程度が好ましく、より好ましくは、0.5～2重量%である。

【0070】本発明の好ましい態様によれば、本発明の態様のインク組成物は、グリコールエーテル類を含んでなる。この添加によって、インクの浸透性がより増すとともに、カラー印刷を行った場合の隣合うカラーインクとの境界のブリードを減少させることができ、非常に鮮明な画像を得ることができる。本発明において用いられるグリコールエーテル類としては、例えばエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。その添加量は3～30重量%程度が好ましく、より好ましくは5～15重量%である。

【0071】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物のpHがトリ（ヒドロキシアルキル）アミンの添加によって調整されるのが好ましい。pHの調整方法としては、KOHやNaOHなどの無機塩基を用いる方法、またはアミン類などの有機塩基を用いる方法が考えられる。無機塩基はある添加量から急激にpHの上昇を起こす場合があり、制御が困難なことがあり、また固体であるためにインク組成物中に無機塩基自体の析出を生じノズルの目詰りを起こす原因となる場合がある。また、有機塩基は窒素原子が正にチャージするために染料などと反応してしまうおそれがある。これら無機塩基および有機塩基のいずれの使用にあたっても上記した問題が発生しないよう留意が必要である。一方で、トリ（ヒドロキシアルキル）アミンは、上記の問題の発生が少ないことからその利用が好ましい。その添加量は、求められるpHおよびその他のインク組成物の特性を勘案して適宜決定されてよいが、好ましくは0.1～2重量%程度である。

<記録シート1>

気相法シリカ（平均一次粒径7nm BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g）100部

ポリビニルアルコール

（商品名：PVA235、（株）クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500）

ほう酸

り、より好ましくは0.3～1重量%程度である。

【0072】更に本発明の好ましい態様によれば、前記したトリ（ヒドロキシアルキル）アミンと共に、更に元素周期Ia族からなる群より選択される金属元素の水酸化物を少なくとも1つ含んでなるのがより好ましい。この水酸化物は上記の無機塩基に属するが、トリ（ヒドロキシアルキル）アミンと共に用いた場合、目詰り回復性がより改善される。さらに、前記した無機塩基のみでpH調整を行う場合に比べ、析出物の発生が少なく、更にpHの変化も起こらないとの利点が得られる。金属水酸化物としては、LiOH、NaOH、KOHなどが水への溶解性も高く、好適である、その添加量はインクの特性、特に目詰り回復性が改善される範囲で適宜決定されてよいが、0.01～1重量%程度が好ましい。また、本発明の態様のインク組成物には、必要に応じて、低級アルコール類、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防カビ剤、防錆剤等が添加されてもよい。

【0073】本発明によるインク組成物をインクジェット記録方法に用いる場合、良好な応答性、吐出安定性、適当なドットの広がりおよび良好なその真円度などを実現するために、インク組成物の粘度は0～50℃の動作時温度において30mPa·s以下が好ましく、より好ましくは1.2～20mPa·s程度であり、またインク組成物の表面張力は0～50℃の動作時温度において20～35mN/m程度であるのが好ましい。

【0074】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部とは固形分重量部を意味する。

【0075】実施例1

支持体として、LBKP（50部）とLBSP（50部）のパルプ配合からなる120g/m<sup>2</sup>の基紙の表面に低密度ポリエチレン（70部）と高密度ポリエチレン（20部）と酸化チタン（10部）からなる樹脂組成物を25g/m<sup>2</sup>塗布し、裏面に高密度ポリエチレン（50部）と低密度ポリエチレン（50部）からなる樹脂組成物を25g/m<sup>2</sup>塗布してなる樹脂被覆紙を用意した。

【0076】上記支持体上に、下記組成のインク受容層塗液を調整し、気相法シリカの塗布量が固形分で18g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作成した。尚、いずれの記録シートもインク受容層の膜面pHが4.2になるように調整した。

【0077】

19

## 両性界面活性剤

(商品名: SWAM AM2150、日本サーファクタント製)

【0078】<記録シート2>上記記録シート1のインク受容層に下記化7の化合物を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0079】<記録シート3>上記記録シート1のインク受容層に下記化8の化合物を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0080】<記録シート4>上記記録シート1のインク受容層に下記化9合物を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0081】<記録シート5>上記記録シート1のインク受容層に下記化10の化合物を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0082】<記録シート6>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(4)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0083】<記録シート7>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(7)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0084】<記録シート8>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(12)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0085】<記録シート9>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(14)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0086】<記録シート10>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(24)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0087】<記録シート11>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(30)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0088】<記録シート12>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(36)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

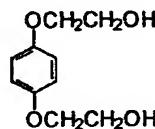
【0089】<記録シート13>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(40)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0090】<記録シート14>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(44)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0091】<記録シート15>上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物(47)を5ミリモル/m<sup>2</sup>加えた。

【0092】

【化7】

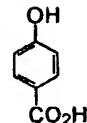


【0093】

【化8】

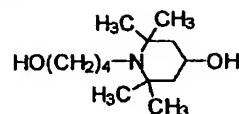
50

## 0.3部



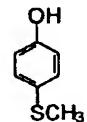
【0094】

【化9】



【0095】

【化10】



20

【0096】得られた各々のインクジェット記録シートについて、下記濃淡インクを使用した6色系インクジェットプリンター(セイコーエプソン社製PM-770C)を用いて、インク吸収性、印字後の保存性(耐光性及び耐ガス性)、及び光沢度を評価した。その結果を表1に示す。

【0097】<インク吸収性>C、M、Yをそれぞれ100%ベタで印字して、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○：全く転写しない。

×：転写する。

【0098】<耐ガス性>最も退色の大きいシアンについて光学濃度が1.0となるようにベタ印字を行い、空気中に室温で3ヶ月間曝露した後、印字部の光学濃度を測定し、残存率(曝露後光学濃度/曝露前の光学濃度)を求め、表1に示した。

【0099】<耐光性>上記耐ガス性試験と同様にシアンについて光学濃度が1.0となるようにベタ印字を行い、アトラス社製サンテストCPS光退色試験機にて600W/m<sup>2</sup>で30時間照射した後、印字部の光学濃度を測定し、残存率(照射後光学濃度/照射前の光学濃度)を求め、表1に示した。

【0100】<光沢度>JIS P-8142(紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って測定した。

【0101】使用した濃淡インクの組成は以下の通りである。

【0102】

20

## 〔シアンインク〕

ダイレクトブルー199	2. 4g
エチレングリコール	16. 01g
グリセリン	9. 5g

純水で100mlに仕上げる。

## 【0103】

## 〔マゼンタインク〕

ダイレクトレッド227	1. 8g
グリセリン	3. 5g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	21. 5g

純水で100mlに仕上げる。

## 【0104】

## 〔イエローインク〕

ダイレクトイエロー86	2. 0g
ジエチレングリコール	22. 2g
グリセリン	4. 5g

純水で100mlに仕上げる。

## 【0105】

## 〔ライトシアンインク〕

ダイレクトブルー199	0. 6g
エチレングリコール	16. 01g
グリセリン	9. 5g

純水で100mlに仕上げる。

## 【0106】

## 〔ライトマゼンタインク〕

ダイレクトレッド227	0. 5g
グリセリン	3. 5g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	21. 5g

純水で100mlに仕上げる。

## 【0107】

30 【表1】

記録シート	インク吸収性	保 存 性(%)		備考
		耐光性	耐ガス性	
1	○	71	72	比較
2	○	80	73	比較
3	○	79	74	比較
4	○	78	74	比較
5	○	75	77	比較
6	○	81	89	本発明
7	○	85	94	本発明
8	○	83	91	本発明
9	○	85	93	本発明
10	○	83	93	本発明
11	○	84	92	本発明
12	○	85	93	本発明
13	○	84	92	本発明
14	○	86	94	本発明
15	○	85	92	本発明

【0108】光沢度は、いずれの記録シートも60~65%で、高い光沢を示した。

#### 【0109】実施例2

実施例1の記録シート1~15について、下記濃インクを使用した4色系インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製EM-900C）を用いて、同様にインク

吸収性、印字後の保存性（耐光性及び耐ガス性）、及び光沢度を評価した。その結果を表2に示す。

【0110】使用した濃インクの組成は以下の通りである。

#### 【0111】

##### 〔シアンインク〕

ダイレクトブルー199	2.4g
エチレングリコール	16.01g
グリセリン	9.5g

純水で100mlに仕上げる。

#### 【0112】

##### 〔マゼンタインク〕

ダイレクトレッド227	1.8g
グリセリン	3.5g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	21.5g

純水で100mlに仕上げる。

#### 【0113】

##### 〔イエローインク〕

ダイレクトイエロー86	2.0g
ジエチレングリコール	22.2g
グリセリン	4.5g

純水で100mlに仕上げる。

#### 【0114】

##### 【表2】

記録シート	インク吸収性	保 存 性(%)		備考
		耐光性	耐ガス性	
1	○	7 6	8 0	比較
2	○	8 2	8 1	比較
3	○	8 3	8 2	比較
4	○	8 1	8 2	比較
5	○	7 9	8 4	比較
6	○	8 5	9 1	本発明
7	○	8 9	9 5	本発明
8	○	8 6	9 3	本発明
9	○	8 8	9 5	本発明
10	○	8 7	9 6	本発明
11	○	8 9	9 5	本発明
12	○	8 9	9 5	本発明
13	○	8 7	9 5	本発明
14	○	9 0	9 5	本発明
15	○	8 8	9 3	本発明

【0115】光沢度は、いずれの記録シートも60~65%で、高い光沢を示した。

【0116】上記表1及び2の結果から明らかかなよう、本発明のチオエーテル化合物を用いることによって、高いインク吸収性を維持しつつ保存性が改良される。特に濃淡インクを用いた場合に保存性の向上効果が特に顕著に現れる。即ち本発明は、インク吸収性と保存性が同時に改良され、かつフォトライクな高光沢が得られる。

#### 【0117】実施例3

実施例1に用いた気相法シリカを平均一次粒径が15nmのものに代える以外は同様に試験した。その結果、イン

ク吸収性及び保存性はほぼ同じ結果が得られたが、光沢度が3~6%低下した。

#### 【0118】実施例4

実施例1の本発明の記録シート6~15に、更にカチオン性化合物として、ジアリルアミン塩酸塩-二酸化硫黄共重合物（日東紡（株）製、商品名PAS-92）及び塩基性ポリ水酸化アルミニウム（理研グリーン株製のピュラケムW）を各3部使用して記録シート6A~15Aを作成し、実施例1と同様に評価した。その結果を表3に示す。

#### 【0119】

【表3】

記録シート	インク吸収性	保 存 性(%)	
		耐光性	耐ガス性
6 A	○	9 0	9 1
7 A	○	9 3	9 7
8 A	○	9 1	9 4
9 A	○	9 3	9 7
10 A	○	9 3	9 7
11 A	○	9 3	9 4
12 A	○	9 4	9 5
13 A	○	9 4	9 5
14 A	○	9 3	9 6
15 A	○	9 3	9 6

【0120】光沢度は、いずれの記録シートも60~65%で、高い光沢を示した。

【0121】上記結果から分かるように、本発明のチオエーテル化合物に更にカチオン性化合物を組み合わせて用いることによって、さらに保存性が向上する。

【0122】  
20 【発明の効果】本発明によれば、高いインク吸収性、高光沢でかつ保存性の改良されたフォトライクなインクジェット記録材料が得られる。

#### フロントページの続き

(72)発明者 金子 智  
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三  
菱製紙株式会社内  
(72)発明者 徳永 幸雄  
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三  
菱製紙株式会社内  
(72)発明者 大西 弘幸  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ー エプソン株式会社内

(72)発明者 半村 昌弘  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ー エプソン株式会社内  
(72)発明者 金田 秀将  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ー エプソン株式会社内  
F ターム(参考) 2C056 EA04 FC06  
2H086 BA15 BA31 BA33 BA35 BA45  
BA56